



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 634 149 A1**

27. Dec. 2000
PCT/EP 00/07992

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **94810372.6**

⑤① Int. Cl.⁶ : **A61C 13/00, A61K 6/06,
A61L 27/00, C04B 35/486,
A61F 2/30**

㉔ Anmeldetag : **23.06.94**

③① Priorität : **24.06.93 CH 1895/93**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.01.95 Patentblatt 95/03

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder : **METOXIT AG
CH-8240 Thayngen (CH)**

⑦② Erfinder : **Rieger, Wolfhart, Dr.
Zur Mühle
CH-8263 Buch (SH) (CH)**

⑦④ Vertreter : **Peege, Klaus
Hiebsch & Peege AG
Vordergasse 56
Postfach 226
CH-8201 Schaffhausen (CH)**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Prothesen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung keramischer Prothesen, mit dem keramische Prothesen (Endo- und Exoprothesen) gleicher Formvielfalt und Genauigkeit wie metallische Prothesen herstellbar sind.

EP 0 634 149 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Prothesen aus keramischen Werkstoffen nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Zur Herstellung von Prothesen (Endoprothesen, Exoprothesen) sind metallische und keramische Werkstoffe mit speziell auf diese Materialien abgestimmten Bearbeitungsverfahren bekannt. Zur Herstellung kompliziert gestalteter Prothesen hoher Form-, Mass-, und Passgenauigkeit überwiegt die Verwendung von Metall in Verbindung mit aus der Metallverarbeitung bekannten Bearbeitungsverfahren. Durchgesetzt haben sich für metallische Prothesen Titan mit seinen Legierungen und Chrom/Kobaltstähle. Der Verwendungsvorzug von Metallen der genannten Art leitet sich daraus ab, dass Prothesen maschinell mit engsten Toleranzen bezüglich Form, Dimensionierung und Passgenauigkeit herstellbar sind. Metalle haben den Nachteil, dass ihre Eigenschaften für Endo- und Exoprothesen nicht ganz befriedigen. Chrom/Kobaltstäbe zeichnen sich durch hohe Festigkeiten aus, während sie anfällig auf pH-Wertschwankungen von Körperflüssigkeiten sind. Bei Titanlegierungen verhält es sich genau umgekehrt.

Hohe Festigkeiten und chemische Beständigkeit werden mit keramischen Werkstoffen erreicht, hingegen ist die Herstellung keramischer Prothesen deutlich schwieriger als die Herstellung metallischer Prothesen, so dass sich der Einsatz keramischer Werkstoffe auf lasttragende Prothesen unkomplizierter Form (Gelenkkugeln) ohne Anpassungskontourierungen mit einfachen Bearbeitungsverfahren nach Dichtsinterung (Kugelschleifen und Polieren) beschränkt hat. Der Bereich hochpräziser dreidimensional komplex und auch patientenindividuell geformter keramischer Prothesen, z.B. Finger-, Knie- oder Rückgratteilprothesen ist der keramischen Prothetik weitgehend verschlossen. Dies liegt an der unumgänglichen Dichtsinterung oder Infiltration von Prothesen, damit diese bei hohen Festigkeitswerten chemisch beständig werden und ferner weitere Eigenschaften annehmen, die sie im porösen, d.h. nicht gesinterten Zustand nicht aufweisen. Dichtsinterung oder Infiltration verändert in porösem Zustand vorgefertigte Konturen und Masse, so dass nach der Sinterung Nacharbeiten vorzunehmen sind, um eine Prothese auf geforderte Mass- und Formgenauigkeiten zurückzuführen. Die Nacharbeit ist auf Grund der nach der Sinter- oder Infiltrierung vorliegenden Härte sehr schwierig. Hinzu tritt, dass von keramischen Prothesematerialien Eigenschaften gefordert werden, die nicht von allen, sondern nur einigen wenigen Keramiken in relativ engen Zusammensetzungsbereichen erfüllt werden. Endoprothesen (z.B. Finger-, Knie-, Rückgratteilprothesen, etc.) aus keramischen Werkstoffen - auf Endoprothesen dieser Art stellt neben vergleichbaren Exoprothesen ausser solchen im Mundbereich die Erfindung ab - sind nur dann als

Prothesen verwendbar, wenn ihr Werkstoff physiologisch unbedenklich, die Keramik bioinert, also beständig gegen Körperflüssigkeiten und biokompatibel, d.h. körpervertäglich ist. Weiter gefordert ist zur Vermeidung der Aufnahme von Körperflüssigkeit eine gute Dichtsinterbarkeit, in dichtgesintertem Zustand hohe Festigkeiten und Abriebsbeständigkeit. Diese Anforderungen haben keramische Werkstoffe gesamthaft zu erfüllen, ansonsten sie für die keramische Prothetik für beide der hier angesprochenen Bereiche ausser Betracht fallen.

Für grössere lasttragende Endo- und Exoprothesen, z.B. Gelenkkugeln, haben sich zwei keramische Werkstoffe qualifiziert, nämlich Aluminiumoxid (AL2O3) mit einem AL2O3 Anteil von 99,85%, Rest andere Bestandteile und Zirkonoxid (ZrO2) in überwiegend tetragonaler Struktur, stabilisiert durch Magnesiumoxid (MgO2; oder durch ein Oxid der seltenen Erden, vorzugsweise Yttriumoxid (Y2O3) oder Ceroxid (CeO2). Für körperlich kompliziert ausgebildete kleine oder kleinste Prothesen sehr hoher Mass- und Formgenauigkeit sind die genannten keramischen Werkstoffe zufolge der Dichtsinterung mit daraus resultierenden Nacharbeitungsschwierigkeiten nach Meinung der Fachwelt nicht geeignet, so dass für Prothesen der vorstehend genannten Art Metalle zu ihrer Herstellung dominieren.

Hiervon ausgehend hat sich der Erfinder die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung keramischer Prothesen zu schaffen, mit dem Prothesen gleicher Konturenvielfalt, Form-, Mass- und Passgenauigkeit wie metallische Prothesen herstellbar sind, wobei diese Prothesen die an sie für ihren bestimmungsgemässen Gebrauch zu fordernden Materialeigenschaften aufzuweisen haben und diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den dem Anspruch 1 folgenden Ansprüchen gekennzeichnet.

Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass es mit den erfindungsgemässen Verfahrens-, d.h. Bearbeitungsparametern möglich wird, dichtgesinterte keramische, d.h. erfindungsgemäss aus einem Zirkonoxid bestehende Prothesen gleicher Form- und Massgenauigkeit wie metallische Prothesen herzustellen. Auf Grund der grossen Härte dichtgesinterten Zirkonoxides stand nicht zu erwarten, dass mit den erfindungsgemässen Verfahrensparametern geforderte Form- und Massgenauigkeiten erreicht würden. Das Zirkonoxid nach der Erfindung ist bioinert, biokompatibel und erfüllt alle weiteren an keramische Prothesewerkstoffe zu stellenden Anforderungen, so dass mit der Erfindung der Eingang in den Teil der Prothetik, der bishan vorwiegend Metallen als Prothesewerkstoffen vorbehalten war, mit den daraus resultierenden Vorteilen erreicht ist.

Nach der Erfindung besteht die Möglichkeit zur Herstellung einer Prothese von einem dichtgesinterten oder infiltrierten Halbzeug, beispielsweise einer Ronde aus Zirkonoxid auszugehen, indem die Prothese obwohl Zirkonoxid in dichtgesintertem Zustand wesentlich schwieriger maschinell zu bearbeiten ist als Aluminiumoxid und Aluminiumoxid sich somit für die Prothetik der hier angesprochenen Art anbieten würde. aus diesem Halbzeug nach einer Vorlage maschinell herausgearbeitet wird. Auch kann nach der Erfindung zunächst von einem porösen Rohling ausgegangen, dieser unter Dimensionszugaben zu einer Prothese umgearbeitet, die poröse Prothese mit Maszugaben als Zwischenprodukt dichtgesintert oder infiltriert und anschliessend vermittels des erfindungsgemässen Verfahrens auf die Endform und -masse bearbeitet werden.

Im Rahmen der Erfindung liegt auch, mit Hilfe einer Form und Schlickergiessen ein keramisches Protheserohteil herzustellen, dieses zu trocknen, anschliessend zu brennen und heissisostatisch nachzuverdichten und oxidierend nachzubehandeln, anschliessend kann der einer Prothese entsprechende figürliche Rohling gemäss der Erfindung fertig bearbeitet werden.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel I: Fingergelenk

Ein Kunststoffmodell eines Einsatzes für ein Fingergelenk (Proximale Phalanx) wird mit Hilfe einer 3 D-Messmaschine vermessen und die Messdaten werden in eine die Messdaten verarbeitende Steuereinrichtung eingelesen. Aus einem Material der Zusammensetzung ZrO₂-TZP mit einem ZrO₂-HfO₂-Anteil von 94.8 bis 95.3 Gew.%, Y₂O₃ Gehalt von 4.8 - 5.2 Gew.%, und einer maximalen Konzentration von Drittoxyden (Verunreinigungen) von kleiner als 0.1% mit nachgewiesener Biokompatibilität, einem monoklinen Anteil von unter 5% im Volumen, und einen Radioaktivitätslevel von unter 10 Bq pro kg, entsprechend max. 0.03 Mikro-Sievert/Jahr Strahlenbelastung, wird ein Rohling in Form einer Platte der Grösse 20 x 10 x 32 mm hergestellt. Aus dieser Platte wird unter Benutzung einer von der Steuereinrichtung in drei Richtungen gesteuerten Bearbeitungsmaschine die Form der proximalen Phalanx herausgeschliffen. Dazu werden Werkzeuge mit metallisch gebundenen Diamantkörnern mit 6 mm Durchmesser eingesetzt. Die gewählte Umdrehungszahl beträgt 22'000 rpm, die Oberflächengeschwindigkeit 0.69 m/sec. Die Zustellung beträgt 0.2 mm/min, der Vorschub 07 cm/sec.

Nach Beendigung des Bearbeitungsprozesses wird das Implantat im Bereich der Gelenkfläche durch mehrstufiges Polieren auf eine Rauhtiefe von besser als Ra = 0.08 µm gebracht.

Beispiel II: Mittlerer Phalanx

Ein Kunststoffmodell eines Einsatzes für ein Fingergelenk (mittlerer Phalanx) wird mit Hilfe einer 3D-Messmaschine vermessen und die Messdaten werden in eine die Messdaten verarbeitende Steuereinrichtung eingelesen. Aus einem Material der Zusammensetzung ZrO₂-TZP mit einem ZrO₂-HfO₂-Anteil von 94,5 - 95,3 Gew.%, Y₂O₃ Gehalt von 4,8 - 5,2 Gew.% und einer maximalen Konzentration von Drittoxyden (Verunreinigungen) von kleiner als 0,1%, mit nachgewiesener Biokompatibilität, einem monoklinen Anteil von unter 5% im Volumen und einem Radioaktivitätslevel von unter 10 Bq pro kg, entsprechend max. 0.03 Mikro-Sievert/Jahr Strahlenbelastung wird ein Rohling in Form einer Platte der Grösse 15 x 10 x 28 mm hergestellt. Aus dieser Platte wird unter Benutzung einer von der Steuereinrichtung in drei Richtungen gesteuerten Bearbeitungsmaschine die Form der mittleren Phalanx herausgeschliffen. Dazu werden Werkzeuge mit metallisch gebundenen Diamantkörnern mit einem Durchmesser von 5mm eingesetzt. Die gewählte Umdrehungszahl beträgt 28.000 Umdrehungen pro Minute, die Oberflächengeschwindigkeit 0,73 Meter pro Sekunde, die Zustellung beträgt 0,3 Millimeter pro Minute und der Vorschub 0,85 Zentimeter pro Sekunde. Nach Beendigung des maschinellen Bearbeitungsvorganges wird die Gleitfläche des Implantates auf eine Rauhtiefe besser als 0,05 µm gebracht.

Beispiel III Kniegelenk

Aus einem um 30% linear vergrösserten dreidimensionalen Metall-Modell eines linken femoralen Kniegelenk-Teiles wird eine Gipsform hergestellt (Abdruck). Mit Hilfe dieser Form wird im Verfahren des Schlickergiessens oder eines äquivalenten Formgebungsverfahrens ein keramisches Rohteil hergestellt. Die Zusammensetzung des verwendeten Rohstoffes ist: ZrO₂ + HfO₂ 94.9 Gew.%, Y₂O₃ = 5.02%, Verunreinigungen = 0.08%. Der Keramikrohling wird getrocknet und bei 1465° gebrannt. Nach dem Brennen wird er einer HIP (heissisostatisches Nachverdichten) Behandlung bei 900 bar Druck, T = 1375°C, Dauer = 1 Stunde, Argon Atmosphäre, unterzogen. Das Material wird oxidierend bei 1100°C, 1 Stunde, nachbehandelt. Die resultierende weisse Keramik ist ausgezeichnet durch eine nachgewiesene Biokompatibilität, einem monoklinen Anteil von unter 5 Vol. % und einen Radioaktivitätslevel von unter 10 Bq/kg, entsprechend einer Strahlenbelastung von max. 0.03 Mikrosievert pro Jahr (gemittelt über 50 Jahre).

Der Rohling mit den Abmessungen von 82.6 x 66.4 x 63.5 mm wird in einem rechteckigen Halter mittels einer Aufnahme fixiert. Mittels einer Bearbeitungsmaschine wird die Aussenform des femoralen Kniegelenkes in zwei Stufen CIM (Computer

Integrated Manufacturing) bearbeitet. Dazu finden metallgebundene Diamantwerkzeuge (Schleifstifte) des Durchmessers 12 und 14,5 mm mit Hohlstruktur und Hartmetallhalterung Verwendung. Die gewählte Körnung ist abgestuft von D 91 über D 126 bis D 151.

Eine Umdrehungszahl beträgt 45'000 rpm, die Oberflächengeschwindigkeit 2,8 m/sec. Der Vorschub beträgt 0,8 cm/sec., die Zustellung 0,4 mm/min

Die artikulierten Gelenkoberflächen werden anschliessend mittels vibrierender Polierstufe und Diamantpasten konturangepasst auf eine Oberflächengüte von besser als 0,09 µm (Ra) poliert.

Beispiele IV: Halswirbelstabilisator

Eine Platte zur Abmessung 18 x 26 - 94 mm und einer Dicke von 0,5 - 1,5 mm wird aus ZR02-TZP-Rohstoff der Zusammensetzung gemäss Beispiel III mittels eines geeigneten Presswerkzeuges axial gepresst. Die Platte weist in der Längsrichtung eine zylindrische Krümmung entsprechend einem Radius von 50 - 250 mm, vorzugsweise 150 auf.

Die Rohlinge werden in oxidierender Atmosphäre gebrannt bei Bedingungen wie in Beispielen I-III. Nach der Sinterung wird die Platte in einen Halter (Aufnahme) eingespannt und nach einem vorher eingegebenem Programm 3D CIM (Dreidimensional Computer Integrated Manufacturing) bearbeitet. Dabei werden die Aussenkonturen mittels Diamantfräsen, die inneren Oeffnungen durch Bohren bzw. Fräsen mittels geeigneter Diamantwerke bearbeitet. Die Bearbeitungsbedingungen sind wie folgt:

- Werkzeug Durchmesser 4 mm
- Umdrehungszahl 50'000 rpm
- Oberflächengeschwindigkeit 8,3 m/sec.
- Diamantkörnung D 126
- Vorschub 1,5 cm/se.
- Zustellung 0,6 mm/min.

Nach der Bearbeitung der Konturen wird das Werkstück einer Oberflächenglättung durch Gleitschleifen unterzogen, wobei die Gleitschleifkörper aus 92% Al₂O₃ bestehen. Die erreichbare Oberflächengüte liegt bei Ra = 0,86 µm.

mit Drehzahl von 10'000 bis 50'000 Umdrehungen pro Minute, Zustellungen von 0,1 bis 0,7 Millimetern pro Minute, Vorschubgeschwindigkeiten von 0,3 bis 3,0 Zentimeter pro Sekunde und Oberflächengeschwindigkeiten für das Werkzeug von 0,5 bis 9,0 Meter pro Sekunde.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohling dichtgesintert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohling in porösem Zustand der Prothese entsprechend vorgeformt und anschliessend dichtgesintert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohling infiltriert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohling durch Schlickergieessen als Prothese-Rohteil gebildet, anschliessend getrocknet, gebrannt, heissisostatisch nachverdichtet und anschliessend oxidierend nachbehandelt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umarbeitung vermittels digitaler Erfassung und Berechnung der Masse eines Prothesemodellies, Eingabe der Erfassungs- und Berechnungsdaten in eine datenverarbeitende Steuereinrichtung und Ausgabe der Daten an eine in drei Koordinaten bewegbare Bearbeitungseinrichtung zur Bewegung des Werkzeuges erfolgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung keramischer Endo- und Exoprothesen, gekennzeichnet durch
 - (a) Formung eines Rohlings aus in Gewichtsprozent Zirkonoxid (ZR02) und Hafniumoxid (HF02) von 94,8% bis 95,3 %, Yttriumoxid (Y203) von 4,% bis 5,2%, Drittoxis als Rest kleiner 0,1% mit einem monoklinen Anteil unter 5 Volumenprozent, und
 - (b) Umarbeiten des Rohlings zu einer Prothese vermittels eines rotierenden Werkzeuges aus metallisch gebundenen Diamantkörnern



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0372

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	EP-A-0 311 214 (ELEPHANT EDELMETAL) * das ganze Dokument *	1-3, 6	A61C13/00 A61K6/06 A61L27/00 C04B35/486 A61F2/30
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8718, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 87-125072 & JP-A-62 065 972 (SHINAGAWA FIRE BRICK) 25. März 1987 * Zusammenfassung *	1-3, 6	
A	EP-A-0 455 855 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument *	1, 6	
A	EP-A-0 218 853 (TORAY INDUSTRIES) * Ansprüche *	1	
A	DE-U-87 08 806 (FRIEDRICHSFELD GMBH KERAMIC UND KUNSTSTOFFWERKE)		
A	US-A-4 663 720 (DURET ET AL.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
<div> <div>Recherchenort</div> <div>DEN HAAG</div> </div> <div> <div>Abschlußdatum der Recherche</div> <div>19. Oktober 1994</div> </div> <div> <div>Prüfer</div> <div>Sánchez y Sánchez, J</div> </div>			A61C A61K A61L C04B A61F
<div> <div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur </div> </div> <div> <div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</div> <div>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</div> <div>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</div> <div>A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div> </div>			

EPO FORM 1501 03.92 (Pkt.C01)

